



TITLE:

脂肪族アミン類の製造に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

表, 雄一

CITATION:

表, 雄一. 脂肪族アミン類の製造に関する研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-06-21

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211921>

RIGHT:

氏 名	表 雄 一 おもて ゆう いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 100 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 6 月 21 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	脂肪族アミン類の製造に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は3編よりなり、第1編はシクロヘキシルアミンの製造に関する研究、第2編はジシクロヘキシルアミンの製造に関する研究、第3編はイソプロピルアミンの製造に関する研究である。

第1編において、まずシクロヘキサノールの気相アミノ化反応を研究している。アルコールのアミノ化反応についてはニッケル、銅—クロム系触媒のごとき還元用触媒を用いてアルコールに相当するアミンを製造しうることは既知であるが、著者はこれらの既知の触媒をシクロヘキサノールからシクロヘキシルアミンの製造に使用しても充分な結果が得られず、新たに酸化銅—酸化亜鉛系触媒を用いて工業的に実施し得る良い結果の得られることを見出している。すなわち、この触媒上にシクロヘキサノール、アンモニア、水素の混合ガスを通じてシクロヘキシルアミンとする反応において反応温度、原料ガスの組成、流通速度などの諸因子のシクロヘキシルアミンの収率におよぼす影響を詳細に検討し、アンモニア：水素：シクロヘキサノールのモル比4：1：1が良く、反応温度は200～270°の範囲で、シクロヘキサノールの液空間速度0.3～0.6が最適の条件であることを認め、この条件でシクロヘキサノールの90%以上がシクロヘキシルアミンに転換することを見出し、工業的にこれを実施することに成功している。

さらにこの反応内容は単純な反応ではなく、多くの反応が逐次に、あるいは競争的に起るものであって、シクロヘキサノールが先ずシクロヘキサノンに脱水素され、次いでシクロヘキサノンがアンモニアと水素とによって還元アミノ化を受けてシクロヘキシルアミンになる反応が主反応として起り、シクロヘキサノンとシクロヘキシルアミンとからシクロヘキサノンシクロヘキシルイミドが生成し、これが還元されてジシクロヘキシルアミンを生成する反応が主な副反応であることをそれぞれの反応を別途この触媒上で行わせて認めている。また、反応条件を誤ったり、または長時使用して活性度の悪くなった触媒を使用するとシクロヘキサノールのシクロヘキセンへの脱水やシクロヘキシルアミンがジシクロヘキシルアミンとアンモニアに不均化反応を起すことを認め、酸化亜鉛—酸化銅系触媒は特に目的とするシクロヘキシルアミンを好収量で製造するのに好都合であり、他の触媒では副反応の起る率が高いことを認めている。

次にシクロヘキサノンを原料としてこれを還元アミノ化してシクロヘキシルアミンを合成する研究を行い同じ酸化亜鉛—酸化銅系の触媒を用いてもシクロヘキサノンから出発するときはジシクロヘキシルアミンの生成量が多くなる事実を見出し、この場合にはオートクレープ中でニッケル触媒を用いアンモニア、水素の混合ガスを作用させる液相還元アミノ化法がシクロヘキシルアミンを製造する目的にかなっていることを認めている。かつ、この反応の内容を検討してこの反応速度がシクロヘキサノンおよびアンモニアに関して0次であり、触媒濃度ならびに水素分圧について一次であることを見出している。即ち先ずシクロヘキサノンとアンモニアとからシクロヘキサノンイミドができて、これが触媒に吸着され、それに水素が触媒上で活性化されてこのイミドを還元してシクロヘキシルアミンを生成する内容の反応であることを想定している。さらにこの場合シクロヘキシルアミンとシクロヘキサノンとから脱水によってできたシクロヘキサノンシクロヘキシルイミドが反応系中にかなり多量に生成するものであるが、この形では触媒上に吸着が起らず、ジシクロヘキシルアミンは非常に少量しか副生しないことから、このイミドが触媒上に吸着されるさいには過剰のアンモニアと反応してシクロヘキサノンイミドに変わってから吸着されるものであると想定している。

第2編はジシクロヘキシルアミンの製造に関する研究であって、シクロヘキサノンとシクロヘキシルアミンとからまずシクロヘキサノンシクロヘキシルイミドを作り、これを液相で水素添加してジシクロヘキシルアミンを製造する研究を行い、工業的にこれを実施することに成功している。シクロヘキサノンとシクロヘキシルアミンとからのアニルは定量的収率で得られ、これを活性な還元触媒上で水素還元することによって90%以上の収率でジシクロヘキシルアミンが得られるのである。これは簡単なことであるが、ジシクロヘキシルアミンの製造法として著者のこの二段法による製造法は今までに十分に検討されていなかったものである。

第3編はイソプロピルアミンの製造に関する研究であって、アセトンの還元アミノ化によってイソプロピルアミンを収率よく製造する条件を定めた内容をまとめている。その内容はシクロヘキサノールの還元アミノ化によってシクロヘキシルアミンを得る手段とあまり異なる所はない。しかし、著者はアセトン以外にメチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンの還元アミノ化を同時に研究し、原料ケトンの構造とその還元アミノ化の起り易さについて新しい興味のある知見を得ている。即ち反応の速さはシクロヘキサノンとアセトンがほぼ同じで最も速く、次がメチルエチルケトンならびにメチルイソブチルケトンであり、ジエチルケトンは最も反応が起りにくい、かつ、反応速度はジエチルケトンのみがケトンの濃度について一次であり、他のケトンは0次であることを認めている。また、上記5種のケトンについて2種類のケトンを混合しての競争的還元アミノ化を研究し、5種のケトンについての相対反応速度比を求めている。その結果、シクロヘキサノン：アセトン：メチルエチルケトン：メチルイソブチルケトン：ジエチルケトンの相対反応速度比は 10：7.1：3.5：2.3：1.3 なる結果を得、ケトンのカルボニル基に対する立体障害の少ないもの程反応速度が大きいという結果を得ている。そして種々の実験とその結果に関して合理的な考察の結果、立体障害の小さいケトン程そのケトンイミドの形で触媒によく吸着され、次いで還元されて相当するアミンになるものと結論している。

なお以上の諸反応において主反応生成物、および副反応生成物の定量分析手段について主としてガスク

ロマトグラフィー法を用いて詳細な研究を行って正確な結果を得、反応の内容の検討に役立つ基礎を築いている。

論文審査の結果の要旨

合成甘味剤や防錆剤などの原料として實際上重要な化合物であるシクロヘキシルアミンおよびジシクロヘキシルアミンは従来アニリンの水素添加で合成されていたものであるが、経済的に見てシクロヘキサノールまたはシクロヘキサノンの還元アミノ化によってこれを合成するのが工業的に有利であると考えられるが、このコースによるシクロヘキシルアミンやジシクロヘキシルアミンの製造については充分な検討が行われていない。

著者は先ずシクロヘキサノールからシクロヘキシルアミンを製造するのに新しく酸化銅-酸化亜鉛系の触媒が有効であることを見出し、この触媒上にシクロヘキサノール、水素、アンモニアの混合ガスを気相で通じてシクロヘキシルアミンを製造するに対し、反応温度、原料ガス組成、流速などの諸因子のシクロヘキシルアミンの収率におよぼす影響を詳細に研究し、90%以上の収率でシクロヘキシルアミンを得、これを工業的に実施することに成功している。さらにこの反応の内容を検討してこの反応がシクロヘキサノールがまずシクロヘキサノンに脱水素され、これからシクロヘキサノンイミドができ、ついでこれが触媒上に吸着されて水素添加されるものであることを認めている。

次にシクロヘキサノンの還元アミノ化反応によって同じくシクロヘキシルアミンを製造する条件を詳細に研究し、この場合にはニッケル触媒を用いて加圧下にシクロヘキサノンにアンモニアと水素とを作用させる液相反応が適当であることを認め、その反応を速度論的に追究して反応速度はシクロヘキサノンとアンモニアについて0次であること、シクロヘキサノンからシクロヘキサノンイミドができてこれが触媒に吸着されて水素添加を受ける内容の反応であることを明かにしている。

次に、ジシクロヘキシルアミンを製造するためには、まずシクロヘキシルアミンとシクロヘキサノンとからシクロヘキサノンシクロヘキシルイミドを製造し、これを液相で還元用触媒を用いて水素添加する手段で従来行われていた方法に比してよりよい結果でジシクロヘキシルアミンが得られることを認め、これを工業的に実施すること成功している。

さらに、シクロヘキサノンの外にアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンの還元アミノ化を研究し、相当するアミンを収率よく製造する条件やその反応内容を明らかにする一方、これらのケトンについて2種のケトンを混合して競争的還元アミノ化する反応を速度論的に行い5種のケトンについて相対的反応速度比を求めている。その結果ケトンの還元アミノ化反応はそのケトンのカルボニル基に対する立体障害の程度の少いものほど速かに反応が起り、ケトンがアンモニアによってケトンイミドとなり、これが触媒に吸着された状態で水素添加を受ける機構で実験結果がよく説明できることを認めている。

これを要するに本論文は工業上重要なシクロヘキシルアミンおよびジシクロヘキシルアミンをシクロヘキサノール、シクロヘキサノンの還元アミノ化反応によって製造する反応条件を詳細に研究し、工業的にこれを実施することに成功し、さらにその反応を速度論的に究明したものであって、学術上ならびに実際

上貢献する所が少ない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。